

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : E21B 43/25, 33/138, C08L 5/00 C08K 5/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/08038 (43) Date de publication internationale: 14 mai 1992 (14.05.92)
---	-----------	---

(21) Numéro de la demande internationale: **PCT/FR91/00850**(22) Date de dépôt international: **28 octobre 1991 (28.10.91)**

(30) Données relatives à la priorité:

90/13385	29 octobre 1990 (29.10.90)	FR
90/10758	28 août 1991 (28.08.91)	FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): **INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison Cédex (FR).**

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): **KOHLER, Norbert [FR/FR]; 10, place Verdi, F-78760 Villennes-sur-Seine (FR). PIRRI, Rosangela [FR/FR]; Chemin Mesplède, F-84160 Montardon (FR).**(74) Représentant commun: **INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE; 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR).**(81) Etats désignés: **AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), LU (brevet européen), NL (brevet européen), NO, SE (brevet européen), US.****Publiée***Avec rapport de recherche internationale.*(54) Title: **NOVEL GEL-BASED COMPOSITIONS USED IN REDUCING WATER INRUSH IN OIL OR GAS-PRODUCING WELLS**(54) Titre: **UTILISATION DE NOUVELLES COMPOSITIONS A BASE DE GELS POUR LA REDUCTION DE LA PRODUCTION D'EAU DANS LES PUITTS PRODUCTEURS D'HUILE OU DE GAZ**

(57) Abstract

Novel gel-based compositions used in reducing water inrush in oil or gas-producing wells. The gel-based compositions consist of a solution of at least one hydrosoluble complex of a polyvalent metallic cation such as zirconium lactate capable of crosslinking a non-ionic polysaccharide such as scleroglucane, in a concentration of 2 to 10,000 parts per million parts, expressed by weight of metal dioxide. With a preferred concentration of 2 to 100 ppm, oil permeability is not substantially affected. The compositions form aqueous scleroglucane gels for use in preventing water inrush in hydrocarbon producing wells.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet l'utilisation de nouvelles compositions de gels utilisables pour la réduction de la production d'eau dans les puits producteurs d'huile ou de gaz. Les compositions de gels comprennent une solution d'au moins un complexe hydrosoluble d'un cation métallique polyvalent comme le lactate de zirconium capable de réticuler un polysaccharide non ionique tel que le scléroglycane, à une concentration de 2 à 10 000 parties par million de parties, exprimée en poids de dioxyde de métal. Avec une concentration préférée de 2 à 100 ppm, la perméabilité à l'huile n'est sensiblement pas affectée. Les compositions permettent la formation de gels aqueux de scléroglycane utilisables pour la prévention des venues d'eau dans les puits de production d'hydrocarbures.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU ⁺	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

⁺ Toute désignation de "SU" produit ses effets dans la Fédération de Russie. On ignore encore si une telle désignation produit ses effets dans les autres Etats de l'ancienne Union soviétique.

UTILISATION DE NOUVELLES COMPOSITIONS A BASE DE GELS POUR LA REDUCTION DE LA PRODUCTION D'EAU DANS LES PUITES PRODUCTEURS D'HUILE OU DE GAZ

La présente invention a pour objet l'utilisation de nouvelles compositions réticulantes pour polysaccharides, en particulier le scléroglycane. Elle concerne également l'utilisation de gels aqueux incluant ces compositions réticulantes pour la réduction sélective de la production d'eau dans les puits producteurs d'huile ou de gaz. Elles présentent un intérêt particulièrement grand lorsque la perméabilité de la formation traitée au voisinage du puits est élevée et/ou lorsque l'eau produite est chaude et/ou salée, par exemple à une température de formation de 70 à 130°C et/ou une salinité de l'eau produite au moins égale à celle de l'eau de mer (au moins 30 g/l, exprimée en NaCl). Ces nouvelles compositions sont particulièrement applicables à la récupération assistée des hydrocarbures.

La récupération des hydrocarbures liquides ou gazeux de formations souterraines s'accompagne très fréquemment par la production de grandes quantités d'eau. Dans certains cas bien que des productions significatives d'hydrocarbures soient obtenues, la production d'eau est si importante et les coûts de traitement de l'eau si élevés que la production d'hydrocarbures n'est pas économique. Dans les réservoirs hétérogènes, la production excessive d'eau est souvent occasionnée par la digitation de l'eau injectée par les zones de forte perméabilité. Cela conduit à une percée prématurée de l'eau au puits de production, à un mauvais balayage volumétrique et finalement à une récupération inefficace des hydrocarbures.

De nombreuses méthodes destinées à réduire la production d'eau des formations très perméables ont été proposées et testées sur champ ; elles consistent en général à introduire dans la formation, au niveau de la zone à isoler, soit un ciment soit une suspension de particules solides ou de paraffines. Des résines ou des gels de polymères hydrosolubles ont plus récemment été proposés et mis en œuvre. Tous ces procédés présentent le désavantage de ne pas être sélectifs et de bloquer presque autant la circulation de l'huile ou du gaz que celle de l'eau.

Plus récemment on a proposé l'emploi de polymères hydrosolubles de poids moléculaire élevé en l'absence de tout agent de réticulation ou de pontage, qui présentent l'avantage par rapport aux solutions précédentes et en particulier, celles qui utilisent des résines ou des gels de polymères, de réduire la circulation de l'eau sans affecter de manière gênante la production d'huile ou de gaz.

Parmi ces polymères hydrosolubles, les polysaccharides non ioniques et en particulier le scléroglycane s'avèrent particulièrement efficaces pour réduire

sélectivement la production d'eau des puits de production tout en préservant la production d'hydrocarbures. C'est ainsi que le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4,718,491 et la demande de brevet FR 89/1716 de la demanderesse préconisent l'utilisation de différents polysaccharides, et en particulier d'un scléroglycane, en l'absence de tout additif de réticulation ou de pontage, pour la réduction sélective de la perméabilité au voisinage d'un puits de production d'huile ou de gaz. Si le domaine d'application préférentiel de ces polymères couvre les productions d'eau chaude (jusqu'à 130°C) et salée, son efficacité diminue lorsque la perméabilité de la formation devient élevée et en particulier si elle est supérieure à 1 Darcy.

10

La demande de brevet français 90/13385 décrit une composition de réticulant comprenant au moins un complexe hydrosoluble à base de cation métallique polyvalent et d'acide organique complexant du cation susceptible de réticuler un polysaccharide, en particulier le scléroglycane.

15

Le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4,647,312 préconise par ailleurs l'utilisation de complexes de scléroglycane et d'un ion de métal polyvalent tel que le titane, le zirconium et le chrome pour la production de fluides de très forte viscosité et leur utilisation en récupération assistée du pétrole. Bien qu'aucune mention ne soit faite dans ce brevet sur l'aptitude de ces gels à se propager dans une formation souterraine l'augmentation de viscosité obtenue montre qu'il s'agit de gels forts qui ne devraient avoir aucun caractère sélectif et donc réduire autant la production d'eau que celle des hydrocarbures. De plus, il est suggéré d'utiliser le tétrachlorure de zirconium, mais ce dernier présente l'inconvénient d'être insoluble dans une eau de salinité proche de celle de l'eau de mer.

25

L'objet de la présente invention remédie aux inconvénients cités et concerne donc l'utilisation de nouvelles compositions de gels pour la réduction sélective de la production d'eau dans les puits producteurs d'huile ou de gaz.

30

De manière plus précise, l'invention concerne un procédé pour la réduction sélective de la perméabilité à l'eau dans une formation souterraine productrice d'huile et/ou de gaz selon lequel on injecte par au moins un puits producteur d'hydrocarbures une composition de gels aqueux dans la formation entourant le puits producteur à un débit et/ou à une pression adéquates et l'on remet le puits en production, caractérisé en ce que ladite composition de gels aqueux comprend une solution d'au moins un polysaccharide non ionique et au moins un complexe à base de cation métallique

35

polyvalent hydrosoluble et d'acide organique complexant du cation, susceptible de réticuler ledit polysaccharide, ledit complexe étant à une concentration, exprimée en poids de dioxyde de métal, de 2 à 100 parties par million de parties de la solution.

- 5 Avantageusement, on utilise le zirconium Zr(IV) ou le titane Ti(IV). L'acide organique avantageusement préconisé est un acide alphahydroxylé.

- 10 Parmi les acides organiques alphahydroxylés, on choisira plus particulièrement un acide alphahydroxycarboxylique tel que l'acide lactique ou l'acide malique.

On a obtenu d'excellents résultats en terme de sélectivité lorsque l'acide est de l'acide lactique et le cation du zirconium.

- 15 Parmi les polysaccharides satisfaisant aux critères de l'invention on préférera les polysaccharides non ioniques comme les glucanes et en particulier le scléroglycane et le schizophyllane, les gommages de galactomannane comme par exemple la gomme guar et en particulier ses dérivés de substitution comme par exemple l'hydroxypropylguar et le carboxyméthylguar et leurs mélanges.

20

- 25 Parmi les polysaccharides non ioniques de l'invention la préférence sera donnée au scléroglycane. Ce dernier est un homo-polysaccharide ramifié non ionique dont la chaîne principale est constituée de successions de motifs de type β 1-3 D-glucose, substituée tous les trois motifs par une unité β 1-6 D-glucose. Le scléroglycane est obtenu par fermentation de milieux contenant des hydrates de carbone initiée par des champignons Sclerotium et notamment par un champignon de type Sclerotium Rolfsii (ATCC 15206).

- 30 Les complexes de zirconium ou de titane susceptibles de former un gel en milieu aqueux avec le scléroglycane sont avantageusement des complexes de zirconium ou de titane à base d'acides malique ou lactique, le rapport molaire acide alphahydroxycarboxylique/zirconium ou titane étant préférentiellement compris entre 0,5 et 4 et plus particulièrement compris entre 2 et 4 avec l'acide lactique et 0,5 et 1,5 avec l'acide malique. On peut citer à titre d'exemple les produits commerciaux
35 vendus par SCPI (Société des Produits Chimiques Industriels) sous les noms de ZIRCOMPLEX PN ou ZIRCOMPLEX PA ou encore par la société ZIRTECH basée à Gainesville, Florida sous le nom de ZIRTECH LA.

Les concentrations en poids en polymère pour l'obtention de gels conformément à l'invention varient en général entre 150 et 5000 ppm et de préférence entre 200 et 2000 ppm.

- 5 Les concentrations en poids de complexe de métal polyvalent et de préférence de titane ou de zirconium, exprimés en poids d'oxyde de métal, varient entre 2 et 100 ppm, avantageusement de 3 à 95 ppm et de préférence entre 5 et 25 ppm. On pourra même utiliser des concentrations de 100 à 10 000 ppm en poids d'oxyde de métal, avantageusement de 120 à 8 000 ppm, et préférentiellement de 1000 à 10 000 ppm dans certaines applications concernant des réservoirs très perméables ou fissurés où les zones productrices d'eau et d'hydrocarbures sont très nettement séparées.

- 15 Par milieu aqueux, il est entendu l'eau avec tous les constituants susceptibles d'y être dissous, c'est-à-dire les sels, mais également d'autres additifs nécessaires à une application comme des constituants basiques tels que la soude, ou encore des tensio-actifs ou des bactéricides.

- 20 La composition selon l'invention, notamment dans le domaine de concentrations préconisé (2-100 ppm) peut être utilisée pour réduire sélectivement la perméabilité à l'eau dans un puits de production sans affecter sensiblement la perméabilité aux hydrocarbures. En effet, après avoir constaté au niveau de ces puits que l'on produisait plus d'eau que d'huile, essentiellement par les zones de plus forte perméabilité, on arrête le pompage ou le système de production de ces puits et on 25 injecte la composition selon l'invention dans lesdits puits notamment lorsque la gamme de concentrations en oxyde de métal correspond à la formation d'un gel faible (2 - 100 ppm).

- 30 Après injection d'un volume correspondant à une extension radiale de la composition de 1 à 30 mètres à partir de ces puits, suivie éventuellement d'un temps de fermeture de quelques jours pour faciliter d'une part l'adsorption du polymère et d'autre part pour permettre à la réaction de gélification d'aller jusqu'à son achèvement, on remet lesdits puits en production et l'on constate que tout en produisant moins d'eau par les zones de forte perméabilité, la production 35 d'hydrocarbures par les zones de faible perméabilité est augmentée. La remise des puits en production s'effectue en général progressivement et autant que possible à des

débits et/ou pressions égaux ou inférieurs à ceux qui avaient été utilisés pour l'injection de la composition aqueuse.

5 Une première méthode de mise en place de la formulation selon l'invention consiste à mélanger de manière simultanée tous les constituants du gel en tête de puits et à les injecter simultanément dans la formation. La réaction de gélification se fait ensuite au sein de la formation à traiter. Cette méthode s'applique tout particulièrement lorsque l'on désire former un gel faible dans une zone de la formation productrice simultanément d'eau et d'hydrocarbures.

10

Une deuxième méthode de mise en place de la formulation selon l'invention, et correspondant à l'utilisation de gels forts dans une zone de la formation essentiellement productrice d'eau, consiste à faire des injections successives alternées d'abord de solution de réticulant et ensuite de polymère. On réalise ainsi, par 15 réticulations successives, une multicouche adsorbée de polymère par l'intermédiaire de l'agent de réticulation pouvant aller jusqu'à la formation d'un gel compact avec bouchage de la zone productrice d'eau.

20 De préférence, l'injection du mélange polysaccharide non ionique et de complexe réticulant dans le puits producteur est effectuée sous un débit et/ou une pression suffisante pour permettre une introduction aisée dans la formation souterraine mais à une pression inférieure à la pression limite de couche ou pression de fracturation.

25 Par débit et/ou pression suffisantes, on entend un débit et/ou une pression correspondant à un gradient de cisaillement d'au moins 50 s^{-1} . La viscosité du mélange polysaccharide-complexe réticulant à ce gradient est de préférence inférieure à 10 mPa.s , par exemple de 1 à 9 mPa.s ($1 \text{ mPa.s} = 1 \text{ cP}$).

30 Pour la mise en œuvre de la formulation selon l'invention et son injection dans un puits producteur d'hydrocarbures on travaillera avantageusement à un pH inférieur à 9, la valeur du pH dépendant néanmoins de la température du réservoir à traiter. Pour les applications à haute température on injectera de préférence la formulation à un pH voisin de la neutralité.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer les divers avantages liés à l'utilisation des formulations conformément à l'invention. Ils comportent des tests en éprouvettes permettant l'établissement des diagrammes de phase sol/gel ainsi que des tests de mise en place en milieu poreux dans des conditions les plus proches possibles de celles existant dans la formation pétrolifère.

10 Tests en éprouvettes

Exemple 1 : Des tests en tube ont été réalisés tout d'abord sur des solutions brutes de scléroglycane poudre, ACTIGUM CS 11 PVE de la Société SANOFI BIOINDUSTRIES, FRANCE, dans de l'eau contenant 50 g/l de NaCl. Différentes solutions à des concentrations croissantes en polymère (de 125 ppm à 3000 ppm) ont été préparées, leur viscosité mesurée à l'aide d'un viscosimètre LS 30 de la société CONTRAVES pour un gradient de cisaillement de 10 s^{-1} . Des concentrations croissantes (5 à 100 ppm) en ZrO_2 de ZIRTECH LA (7 % en poids de ZrO_2) fabriqué par la société ZIRTECH, USA ont été ajoutés à chacune de ces solutions de polymère.

Les solutions ont été mises à vieillir pendant 5 jours dans une étuve thermostatée à 30°C , les viscosités à nouveau mesurées. Dans le tableau 1 sont reproduits en face de chaque concentration en polymère les quantités minimales de complexe de Zirconium nécessaires pour obtenir une augmentation de viscosité d'au moins 50 % de la solution de polymère par suite d'une réaction de gélification à 30°C . Il est à noter que par suite de l'addition du complexe de zirconium le pH de la solution de polymère évolue progressivement de 6,5 à 7,3. Par ailleurs aucune gélification ou augmentation sensible de viscosité n'est observée pour des concentrations en polymère inférieures à 150 ppm (concentration de recouvrement).

Tableau 1

Etablissement du diagramme sol/gel pour le couple lactate
de zirconium-scléroglycane (après 5 jours à 30°C)

5		
	Scléroglycane (ppm)	Zr O ₂ (ppm)
10	125	pas de gélification
	250	15
	500	10
	1000	15
	2000	30
15	3000	50

Exemple 2 : Les tests en tubes de l'exemple 1 ont été renouvelés à la différence près que les différents échantillons ont été mis à vieillir dans une étuve thermostatée à 80°C et que les viscosités ont été mesurées au bout de 3 jours à cette température.

20 Les résultats du tableau 2 montrent que les concentrations minimales de lactate de zirconium sont sensiblement les mêmes à 80°C et à 30°C mais que la cinétique de réaction est sensiblement supérieure à 80°C (mesures après 3 jours au lieu de 5 jours dans l'exemple 1).

Tableau 2

Etablissement du diagramme sol/gel pour le couple lactate
de zirconium-scléroglycane (après 3 jours à 80°C)

30		
	Scléroglycane (ppm)	Zr O ₂ (ppm)
35	125	pas de gélification
	250	15
	500	15
	1000	20
	2000	30
40	3000	50

- Exemple 3* : Les tests en tube des exemples précédents ont été renouvelés en dispersant cette fois de l'hydroxypropylguar poudre, GALACTASOL 476 de la société AQUALON, France dans de l'eau contenant 50 g/l de NaCl. Une augmentation sensible de la viscosité correspondant à une gélification de la solution de polymère est observée après 3 jours à 30°C et 1 jour à 80°C pour des solutions contenant respectivement 2000 ou 3000 ppm de polymère et du ZIRCOMPLEX PA de la Société des Produits Chimiques Industriels (SCPI) titrant 5 ppm en ZrO_2 .
- Notons que si dans ces essais réalisés à pH 7 nous augmentons le pH à 9 par addition d'une base nous obtenons une gélification quasi-instantanée des solutions de polymère même à température ambiante.

1.5 Tests en milieu poreux

- Exemples 4 à 8* : En vue de tester conformément à l'invention l'efficacité des formulations à base de gels faibles à réduire la perméabilité à l'eau sans affecter la perméabilité aux hydrocarbures, on a appliqué à différents milieux poreux la procédure expérimentale décrite dans la communication de A. Zaitoun et N. Kohler à la Société des Ingénieurs Pétroliers sous la référence SPE 18085 d'octobre 1988 et comprenant les étapes suivantes :

1. Saturation du milieu poreux avec de la saumure et détermination de la perméabilité initiale à l'eau k_{wi}
2. Injection d'huile jusqu'à la saturation irréductible en eau S_{wi} .
3. Injection de saumure jusqu'à la saturation irréductible en huile S_{or} .
4. On répète les opérations 2 et 3 jusqu'à ce que les valeurs extrêmes de perméabilités relatives k_{rw} et k_{ro} soient reproductibles.
5. A la saturation irréductible en huile, injection du polymère seul (référence) ou du polymère + agent réticulant. Arrêt de la circulation des fluides pour permettre à la réaction de gélification d'aller jusqu'à son achèvement.

6. Injection de saumure jusqu'à ce que la totalité du polymère non adsorbé soit déplacé. On vérifie que la viscosité de l'effluent correspond à celle de la saumure. On trace la courbe de réduction de perméabilité à l'eau R_{kw} en fonction du débit ou du gradient de cisaillement γ .

5

7. Injection d'huile jusqu'à la saturation irréductible en eau S_{wi} . Détermination de la nouvelle valeur de k_{ro} à fort débit (méthode de Welge).

8. Injection d'eau jusqu'à S_{or} et détermination de la nouvelle valeur de k_{rw} à fort débit.

10

Le gradient de cisaillement γ en milieu poreux est calculé de la façon suivante :

$$\gamma = \frac{4 v}{r}$$

15

où v est la vitesse superficielle calculée par :

$$v = \frac{4 q}{S \phi (1 - S_{or})}$$

où q est le débit d'injection, S la surface de la face d'entrée du milieu poreux, ϕ la porosité

20

r le rayon moyen des pores calculé par :

$$r = \frac{8k k_{rw}}{\phi (1 - S_{or})}$$

25

où k est la perméabilité initiale à l'eau du milieu poreux.

La réduction de perméabilité à la saumure R_{kw} est une mesure de la viscosité apparente de la saumure circulant dans le milieu poreux après mise en place du polymère ou du gel.

30

Les mesures de perméabilités relatives k_{rw} et k_{ro} , effectuées au même état de saturation S_w et pour un même débit q , correspondent aux pertes de charges dues à la circulation des fluides, eau ou huile, avant et après mise en place du polymère ou du gel.

35

Exemple 4

La première expérience de mise en place de la formulation selon l'invention a été réalisée sur un massif de grès des Vosges inséré dans une cellule Hassler, l'ensemble étant mis dans une étuve à 95°C. Des capteurs de pression permettent de mesurer les pertes de charge aux bornes de la carotte et une pompe volumétrique permet d'injecter les fluides à débit constant.

La perméabilité initiale à l'eau k_{wi} (140 g/l de salinité totale) a été trouvée égale à 1,5 D. On procède successivement à l'injection d'huile ($\mu = 1,97$ cP à 95°C) jusqu'à sa saturation irréductible en eau et l'on mesure la perméabilité relative à l'huile ($k_{ro} = 0,92$, $S_{wi} = 0,34$ et $k_{ro} = 0,28$, $S_w = 0,48$), puis à l'injection d'eau jusqu'à saturation irréductible en huile et l'on mesure la perméabilité relative à l'eau ($k_{rw} = 0,05$, $S_{or} = 0,46$).

On procède ensuite à l'injection d'une solution à 1,5 g/l de scléroglycane poudre, ACTIGUM CS 11 PVE de la société SANOFI BIOINDUSTRIES, dispersé dans l'eau salée au débit $q = 20 \text{ cm}^3/\text{h}$. L'adsorption du polymère est trouvée égale à 120 $\mu\text{g/g}$.

On procède ensuite à l'injection de saumure pour déplacer le polymère non adsorbé et l'on mesure ensuite la réduction de perméabilité à l'eau R_{KW1} à différents débits d'injection d'eau (tableau 3).

On sature ensuite le massif à l'aide d'un mélange de scléroglycane ($C_p = 1,5 \text{ g/l}$) et de complexe de zirconium, ZIRTECH LA ($C_{ZrO_2} = 30 \text{ ppm}$), mélange qui donne lieu à une réaction de gélification en tube à la température de 95°C, et l'on arrête toute circulation de fluide pendant 16 heures. On déplace par injection d'eau l'excédent du mélange qui ne s'est pas adsorbé ou qui n'a pas réagi et l'on procède à une nouvelle mesure de la réduction de perméabilité à l'eau à différents débits R_{KW2} (tableau 3).

Tableau 3

Grès des Vosges à 95 et 120°C

5

Réductions de perméabilité à l'eau après polymère seul (R_{KW1})
et après polymère + lactate de zirconium (R_{KW2})

10	Débit q (cm ³ /h)	Gradient de cisaillement γ (s ⁻¹)	R_{KW1} polymère seul	R_{KW2} polymère + complexe Zr
15	4	12,4	5,00	64,3
	10	31	3,80	42,4
	30	93	3,13	24,9
	50	155	2,76	12,1

20

On constate que les valeurs de réduction de perméabilité à l'eau après injection du mélange selon l'invention sont largement supérieures à celles mesurées après injection de polymère seul.

25

De plus il est possible de montrer en utilisant la méthode de Welge que la perméabilité relative à l'huile ($k_{ro} = 0,24$, $S_w = 0,48$) n'est pas affectée par la présence du gel faible alors que la perméabilité relative à l'eau ($k_{rw} = 0,011$, $S_w = 0,54$) est fortement diminuée par rapport à la perméabilité initiale ($k_{rw} = 0,05$ à même valeur de saturation en eau).

30

La formulation selon l'invention réduit donc fortement la perméabilité à l'eau sans affecter sensiblement la perméabilité à l'huile. Le système reste donc sélectif.

5 La température de l'étuve a ensuite été portée à 120°C en vue de tester la stabilité de la formulation à cette température en milieu poreux. De l'eau de mer synthétique, soigneusement désoxygénée par addition de 100 ppm de sulfite de sodium a été injectée en continu sous atmosphère d'azote à un débit de 1 ml/h dans le milieu poreux et les pressions mesurées quotidiennement pendant 14 jours à 120°C. On constate que la valeur de réduction de perméabilité mesurée à ce débit ($R_k = 103$) s'est avérée particulièrement stable durant cette expérience (valeur finale $R_k = 95$).

10 La formulation selon l'invention permet donc de réduire la perméabilité à l'eau même à cette température pendant des temps assez prolongés.

Exemple 5

15 L'expérience précédente est renouvelée en utilisant cette fois un massif de sable d'ENTRAIGUES EN 38 reconstitué dans une cellule en acier inoxydable Hastelloy, le tout placé dans une étuve à 80°C.

20 La perméabilité relative à l'eau (eau de mer reconstituée) du massif est trouvée égale à 2,32 D. On procède successivement à l'injection d'huile ($\mu = 2,43$ cP à 80°C) jusqu'à saturation irréductible en eau et l'on mesure comme précédemment la perméabilité relative à l'huile pour 2 valeurs de saturation en eau ($k_{ro} = 0,615$, $S_w = 0,30$ et $k_{ro} = 0,22$, $S_w = 0,43$). Par suite de l'injection d'eau, on détermine les valeurs initiales de perméabilité relative à l'eau ($k_{rw} = 0,30$, $S_w = 0,79$).

25 L'injection d'une solution de scléroglycane ($C_p = 1,5$ g/l) dans l'eau de mer donne lieu à une adsorption irréversible de ce dernier égale à 80 µg/g.

30 Suite à l'injection d'eau et au déplacement total du polymère non adsorbé on observe les valeurs de réduction de perméabilité R_{KW1} du tableau 4.

Tableau 4

Sable d'Entraigues à 80°C :

5 Réductions de perméabilité à l'eau après polymère seul (R_{KW1})
et après polymère + lactate de zirconium (R_{KW2})

10	Débit q (cm ³ /h)	Gradient de cisaillement γ (s ⁻¹)	R_{KW1} polymère seul	R_{KW2} polymère + complexe Zr
15	10	10,2	4,39	179,8
	20	20,4	2,74	118,0
	30	30,6	2,30	95,8
	50	51	1,97	74,1
	100	102	1,75	57,7
	200	204	1,48	45,0
20				

On procède ensuite à l'injection d'une formulation selon l'invention contenant 1,5 g/l de scléroglycane poudre et 25 ppm de complexe de zirconium ZIRCOMPLEX PA de la SCPI titrant 7,3 % en poids de ZrO₂, formulation susceptible de former un gel faible à 80°C, et on arrête toute circulation de fluide pendant 16 heures.

On procède ensuite comme précédemment à l'injection d'eau et à la mesure de la réduction de perméabilité à l'eau à différents débit R_{KW2} (tableau 4). Les valeurs obtenues sont ici également largement supérieures à celles consécutives à l'adsorption du polymère seul.

La sélectivité du système est prouvée en comparant les perméabilités relatives à l'huile et à l'eau avant et après mise en place du gel faible (méthode de Welge). La perméabilité relative à l'eau k_{rw} passe ainsi d'une valeur initiale égale à 0,30 à une valeur finale égale à 0,012 pour un même état de saturation $S_w = 0,79$. La

perméabilité relative à l'huile k_{ro} passe d'une valeur initiale égale à 0,22, $S_w = 0,43$ à une valeur finale très voisine de 0,17 au même état de saturation.

5 La sélectivité de la formulation selon l'invention est ainsi à nouveau démontrée.

Exemple 6

1 0 Les expériences précédentes sont reconduites en utilisant cette fois un milieu poreux constitué de calcaire de St Waast les Mello inséré dans une cellule Hassler et mis à l'étuve à 80°C.

1 5 La perméabilité initiale à l'eau de mer est trouvée égale à 931 mD. Le milieu poreux est mis en huile résiduelle ($\mu = 2,40$ cP) et la perméabilité à l'eau de mer en présence d'huile résiduelle k_{SOR} est trouvée égale à 157 mD.

2 0 On procède comme précédemment à l'injection d'une solution de scléroglycane poudre ($C_p = 1500$ ppm) servant de référence puis à l'injection d'un mélange de polymère ($C_p = 1500$ ppm) et de ZIRTECH LA ($C_{ZrO_2} = 24$ ppm). Après un arrêt de 19 heures à 80°C, on mesure les valeurs de réduction de perméabilité à l'eau.

2 5 Le tableau 5 rassemble les résultats de réduction de perméabilité à l'eau après mise en place respective du polymère seul puis de la formulation selon l'invention.

3 0 Un test de vieillissement a également été effectué en injectant à faible débit de l'eau de mer pendant 13 jours à 80°C et en procédant à une mesure journalière de la réduction de perméabilité à l'eau. Le tableau 5 montre que les valeurs obtenues sont parfaitement stables au cours du temps (R_{KW3}).

De la même façon que précédemment on démontre que le gel faible est sélectif en milieu carbonaté, réduisant fortement la perméabilité à l'eau sans altérer dans une grande mesure la perméabilité à l'huile.

Tableau 5

Calcaire de St Waast les Mello à 80°C
Réductions de perméabilité à l'eau après polymère seul (R_{KW1})
et après polymère + complexe de zirconium avant (R_{KW2}) et
après (R_{KW3}) vieillissement.

Débit q (cm ³ /h)	Gradient de cisaillement γ (s ⁻¹)	R_{KW1} polymère seul	R_{KW2}	R_{KW3}
			polymère + complexe Zr	
2	4,9	11,80	64,6	103,50
10	24,5	4,48	23,54	24,95
20	49	3,98	16,66	16,67
50	122,5	3,30	11,52	12,53
100	245	3,01	9,50	10,3

Exemple 7

Dans un massif de sable d'Entraigues mis dans une étuve à 50°C et dont la perméabilité à l'eau de mer synthétique (30 g/l de NaCl et 3 g/l de CaCl₂.2H₂O) a été trouvée égale à 4,8 D, on a procédé à l'injection d'une solution à 2500 ppm d'hydroxypropylguar, GALACTASOL 476 de la Société AQUALON, dans l'eau de mer au débit de 20 ml/h. Cette injection de polymère a été suivie d'injection d'eau de mer en vue de déplacer l'excès de polymère non adsorbé et on a mesuré une réduction de perméabilité à l'eau de 1,8 pratiquement indépendante du débit d'injection d'eau.

Dans le même massif on a procédé ensuite au même débit de 20 ml/h à l'injection d'un mélange dans l'eau de mer synthétique contenant 2500 ppm d'hydroxypropylguar, 10 ppm de ZIRCOMPLEX PN (titrant 9,9 % en poids de ZrO₂) et 100 ppm d'acide citrique et après un arrêt de la circulation pendant 1 nuit à 50°C on a procédé comme précédemment à l'injection d'eau de mer synthétique pour déplacer l'excès de polymère. La réduction de perméabilité finale à l'eau de mer a été trouvée égale à 290 à ce même débit de 20 ml/h.

Exemple 8 : Mise en place d'un gel fort.

- 5 Dans un massif de sable d'Entraigues à 80°C saturé en eau de mer synthétique et dont la perméabilité a été trouvée égale à 4,3 D on a procédé à l'injection alternée de 1,5 volume poreux d'une solution de ZIRCOMPLEX PN (titrant 1000 ppm de ZrO_2) dans l'eau de mer au débit de 50 ml/h suivi de 1,5 volume poreux d'une solution de scléroglycane ($C_p = 500$ ppm) dans l'eau de mer. On arrête toute circulation pendant 24 heures pour permettre la réaction de gélification de se faire.
- 1 0 On procède ensuite à l'injection d'eau de mer au même débit de 50 ml/h et on constate que les pertes de charge aux bornes du milieu poreux ont fortement augmenté et que la perméabilité à l'eau de mer est devenue très faible. Par calcul on obtient une réduction de perméabilité à l'eau supérieure à 1000.
- 1 5 L'injection alternée de réticulant et de polymère réduit considérablement la perméabilité à l'eau par suite de la formation d'un gel fort. Un essai d'injection d'huile dans ce milieu poreux donne lieu également à des pertes de charge très élevées montrant ainsi que la formulation utilisée n'est plus sélective et bloque aussi bien le passage de l'eau que celui de l'huile.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé pour la réduction de la perméabilité à l'eau dans une formation souterraine, productrice d'huile et/ou de gaz selon lequel on injecte par au moins un puits producteur d'hydrocarbures une composition de gels aqueux dans la formation entourant le puits producteur à un débit et/ou à une pression adéquates et l'on remet le puits en production, caractérisé en ce que ladite composition de gels aqueux comprend une solution d'au moins un polysaccharide non ionique et au moins un complexe à base de cations métalliques polyvalents
- 10 hydrosolubles et d'acide organique complexant du cation, susceptible de réticuler ledit polysaccharide, ledit complexe étant à une concentration, exprimée en poids de dioxyde de métal, de 2 à 10 000 parties par million de parties de la solution.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le polysaccharide non ionique est choisi dans le groupe formé par les glucanes, les gommés de galactomannane et leurs mélanges.
- 20 3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le polysaccharide non ionique est le scléroglycane.
- 25 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le cation métallique est le zirconium et le titane.
- 30 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'acide organique complexant du cation est un acide alphahydroxylé et avantageusement l'acide lactique ou l'acide malique.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le rapport molaire acide lactique/zirconium est compris entre 2 et 4.
7. Procédé selon l'une de revendications 1 à 5 dans lequel le rapport molaire acide lactique/titane est compris entre 0,5 et 1,5.
- 35 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la concentration du complexe est de 2 à 100 ppm, avantageusement de 3 à 95 ppm, de telle sorte

que la perméabilité à l'eau est fortement réduite sans que la perméabilité à l'huile ne soit sensiblement affectée.

- 5 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la concentration du complexe est de 100 à 10 000 ppm, avantageusement de 120 à 8 000 ppm lorsque la formation souterraine est fissurée ou très perméable.
- 10 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la concentration du complexe est de 5 à 25 ppm.
- 11 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'il est appliqué au cas où l'eau de la formation est à une température de 70 à 130°C.
- 15 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel la composition est introduite à un débit et/ou une pression correspondant à un gradient de cisaillement d'au moins 50 s^{-1} et la viscosité de la composition est inférieure à 10 mPa.s audit gradient de cisaillement.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/FR 91/00850**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ E21B43/25; E21B33/138; C08L5/00; C08K5/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	E21B; C08L; C08K	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP, A, 0 383 337 (PHILLIPS PETROLEUM) 22 August 1990 see page 3, line 15 - line 49 see page 4, line 50 - line 54 see page 5, line 15 - line 41 see page 5, line 55 - line 58	1,2,4-11
Y	---	3,12
X	US, A, 4 460 751 (D.J. HANLON) 17 July 1984 see column 1, line 5 - line 17 see column 6, line 33 - line 38 see column 5, line 35 - line 52 see column 7, line 3 - line 10; claims 1,2,5-8	1,4-6,8-11
Y	---	3,12
Y	EP, A, 0 390 282 (ENIRICERCH) 3 October 1990 see claims 1,2,4 ---	3
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
5 February 1992 (05.02.92)		13 February 1992 (13.02.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
Y	US, A, 4 718 491 (N.KHOHLER) 12 January 1988 (cited in the application) see claims 1,2,4	12
X	EP, A, 0 104 927 (HALLIBURTON) 4 April 1984 see page 5, line 10 - line 17 see page 6, line 12 - page 7, line 16 see page 8, line 3 - page 10, line 3	1,2,4,5, 8-10
X	EP, A, 0 302 544 (PUMPTECH) 8 February 1989 see page 2, line 50 - page 3, line 4 see page 10, line 14 - line 39; claims 1-10	1,4-11
X	GB, A, 2 187 773 (MARATHON OIL) 16 September 1987 see page 1, line 49 - page 2, line 16; claims 1,3-5,8	1,4,7,9

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9100850
SA 52878**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/02/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0383337	22-08-90	US-A- 4917186 CA-A- 2009117	17-04-90 16-08-90
US-A-4460751	17-07-84	AU-B- 565273 AU-A- 2875284 CA-A- 1217589 DE-A- 3467363 EP-A, B 0136773	10-09-87 28-02-85 03-02-87 17-12-87 10-04-85
EP-A-0390282	03-10-90	CA-A- 2013461 JP-A- 2274792	30-09-90 08-11-90
US-A-4718491	12-01-88	FR-A- 2586750 DE-A- 3660931 EP-A, B 0216661	06-03-87 17-11-88 01-04-87
EP-A-0104927	04-04-84	US-A- 4462917 US-A- 4470915 US-A- 4464270 AU-B- 576475 AU-A- 1897383 CA-A- 1201887 DE-A- 3374936 US-A- 4502967 CA-A- 1201886 CA-A- 1217329	31-07-84 11-09-84 07-08-84 01-09-88 05-04-84 18-03-86 28-01-88 05-03-85 18-03-86 03-02-87
EP-A-0302544	08-02-89	US-A- 4801389 CA-A- 1280588	31-01-89 26-02-91
GB-A-2187773	16-09-87	US-A- 4706754 CA-A- 1265436 NL-A- 8700446	17-11-87 06-02-90 01-10-87

PCT/FR 91/00850

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB			
CIB 5 E21B43/25;	E21B33/138;	C08L5/00;	C08K5/00
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE			
Documentation minimale consultée ⁸			
Système de classification	Symboles de classification		
CIB 5	E21B ; C08L ; C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹			
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰			
Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire) ¹² des passages pertinents ¹³		No. des revendications visées ¹⁴
X	EP,A,0 383 337 (PHILLIPS PETROLEUM) 22 Août 1990 voir page 3, ligne 15 - ligne 49 voir page 4, ligne 50 - ligne 54 voir page 5, ligne 15 - ligne 41 voir page 5, ligne 55 - ligne 58		1,2,4-11
Y	---		3,12
X	US,A,4 460 751 (D.J.HANLON) 17 Juillet 1984 voir colonne 1, ligne 5 - ligne 17 voir colonne 6, ligne 33 - ligne 38 voir colonne 5, ligne 35 - ligne 52 voir colonne 7, ligne 3 - ligne 10; revendications 1,2,5-8		1,4-6, 8-11
Y	---		3,12
Y	EP,A,0 390 282 (ENIRICERCH) 3 Octobre 1990 voir revendications 1,2,4		3

-/-			
<p>^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>			
IV. CERTIFICATION			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
05 FEVRIER 1992		13. 02. 92	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS		Signature du fonctionnaire autorisé ROTSAERT	

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDiques SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie °	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
Y	US,A,4 718 491 (N.KHOHLER) 12 Janvier 1988 cité dans la demande voir revendications 1,2,4 ---	12
X	EP,A,0 104 927 (HALLIBURTON) 4 Avril 1984 voir page 5, ligne 10 - ligne 17 voir page 6, ligne 12 - page 7, ligne 16 voir page 8, ligne 3 - page 10, ligne 3 ---	1,2,4,5, 8-10
X	EP,A,0 302 544 (PUMPTECH) 8 Février 1989 voir page 2, ligne 50 - page 3, ligne 4 voir page 10, ligne 14 - ligne 39; revendications 1-10 ---	1,4-11
X	GB,A,2 187 773 (MARATHON OIL) 16 Septembre 1987 voir page 1, ligne 49 - page 2, ligne 16; revendications 1,3-5,8 ---	1,4,7,9

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9100850
SA 52878

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 05/02/92
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0383337	22-08-90	US-A- 4917186 CA-A- 2009117	17-04-90 16-08-90
US-A-4460751	17-07-84	AU-B- 565273 AU-A- 2875284 CA-A- 1217589 DE-A- 3467363 EP-A, B 0136773	10-09-87 28-02-85 03-02-87 17-12-87 10-04-85
EP-A-0390282	03-10-90	CA-A- 2013461 JP-A- 2274792	30-09-90 08-11-90
US-A-4718491	12-01-88	FR-A- 2586750 DE-A- 3660931 EP-A, B 0216661	06-03-87 17-11-88 01-04-87
EP-A-0104927	04-04-84	US-A- 4462917 US-A- 4470915 US-A- 4464270 AU-B- 576475 AU-A- 1897383 CA-A- 1201887 DE-A- 3374936 US-A- 4502967 CA-A- 1201886 CA-A- 1217329	31-07-84 11-09-84 07-08-84 01-09-88 05-04-84 18-03-86 28-01-88 05-03-85 18-03-86 03-02-87
EP-A-0302544	08-02-89	US-A- 4801389 CA-A- 1280588	31-01-89 26-02-91
GB-A-2187773	16-09-87	US-A- 4706754 CA-A- 1265436 NL-A- 8700446	17-11-87 06-02-90 01-10-87

EPO FORM P0472